

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-59994

(43)公開日 平成8年(1996)3月5日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 83/04	L R Z			
A 6 1 K 7/00		N		
C 0 8 J 3/03	C F H			
3/075	C F H			
			C 0 8 J 3/ 03	C F H
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-120294	(71)出願人	390041542 ゼネラル・エレクトリック・カンパニー GENERAL ELECTRIC CO MPANY アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケネ クタディ、リバーロード、1番
(22)出願日	平成7年(1995)5月19日	(72)発明者	マリアンヌ・ドロリス・パーシオウム アメリカ合衆国、ニューヨーク州、レイザ ム、シャーリーン・レーン、19番
(31)優先権主張番号	3 8 5 2 9 3	(74)代理人	弁理士 生沼 徳二
(32)優先日	1995年2月10日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
(31)優先権主張番号	3 2 1 6 4 0		
(32)優先日	1994年10月11日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
(31)優先権主張番号	2 5 0 1 2 4		
(32)優先日	1994年5月27日		
(33)優先権主張国	米国 (U S)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 アミノシリコーン流体-MQ樹脂混合物のマイクロエマルジョン調製法

(57)【要約】

【目的】 アミノシリコーン流体-MQ樹脂混合物のマイクロエマルジョンの調製法。

【構成】 MQ樹脂および微細乳化可能なアミノシリコーン流体またはガムおよび転相温度の高い界面活性剤からなるマイクロエマルジョン組成物、これから生成するマイクロエマルジョン、このマイクロエマルジョンを調製するための手段、ならびにこのマイクロエマルジョンを含むパーソナルケア製品。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (a) 微細乳化可能なシリコン、
(b) 約 45℃～約 95℃の範囲の転相温度を有する界面活性剤、および

(c) 水を含む、半透明の水中油型マイクロエマルション。

【請求項2】 微細乳化可能なシリコンが、式

$$\text{M}(\text{R}_a\text{Q}_b\text{SiO}_{(4-a-b)/2})_x(\text{R}_c\text{SiO}_{(4-c)/2})_y\text{M}$$

[式中、Rは1～約6個の炭素原子を有する炭化水素基 10
であり、Oは一般式

$$-R^1 \text{ HZ}$$

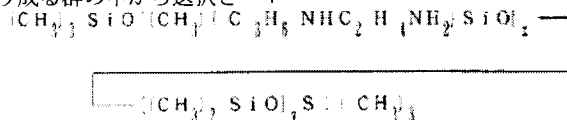
〔式中、 R^1 は水素および基 Z に結合された二価の連結基であつて、炭素原子および水素原子からなるかまたは炭素原子、水素原子および酸素原子からなるかまたは炭素原子、水素原子および窒素原子からなり、 Z は式

$$-N(CH_2)_x(CH_2)_yNX_2$$

および

NX₂

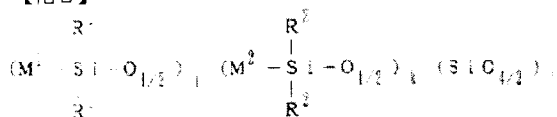
(式中、 X_2 のXは各々が独立して、水素および炭素原子 20
子1~12個のアルキル基より成る群の中から選択さ *



(式中、xは約5から約2,000までの範囲の数であり、yは約800から約10,000までの範囲の数である)を有するシリコンを含む、請求項4記載のマイクロエマルション。

【請求項6】 さらにMQ樹脂も含んでおり、このMQ 30
樹脂が式

【化2】



[式中、 R^1 および R^2 は両方とも独立して、1～12個の炭素原子を有するアルキル炭化水素基の群の中から選択され、 M^1 および M^2 は両方とも独立して、フェニル、フェネチル、ポリエーテル、水素、および1～12個の炭素原子を有するアルキル炭化水素基の任意の組み合わせより成る群の中から選択され、ただし、添字 j 、 k および l は次の関係

$$0, \quad 5 \leq (j+k) \leq 4, \quad 0$$

を満たす]を有するMQ樹脂の群の中から選択され、このMQ樹脂の粘度が25℃で50～5,000センチストークスの範囲である、請求項2記載のマイクロエマルジョン。

【請求項7】 (a) (i) 式

$$M(R_a O_b Si O_{(4-a-b)/2})_x (R_c Si O$$

2

*れ、 z は1以上であり、 $z z$ は0以上であるが、ただし
 $z z$ が0のとき Z は式

$$-\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$$

(ただし、式中 z は 1 以上である) を有する基より成る群の中から選択されるアミノ含有基である) を有する極性基であり、 a は約 0 から約 2 までの範囲であり、 b は約 1 から約 3 までの範囲であり、ただし $a + b$ は 3 以下であり、 c は約 1 から約 3 までの範囲の数であり、 x は 5 から約 2, 0 0 0 までの範囲の数であり、 y は約 2 0 から約 1 0, 0 0 0 までの範囲の数であり、 M はシリコーンの末端停止基である] を有するシリコーンである、請求項 1 記載のマイクロエマルジョン。

【請求項3】 界面活性剤の転相温度が約55℃から約95℃の範囲である、請求項1記載のマイクロエマルジョン。

【請求項4】 シリコンのアミノ含量が約0.10～約10meq/gの範囲である、請求項2記載のマイクロエマルジョン。

【請求項5】 微細乳化可能なシリコンがさらに、式【化1】

$$(4-c)/2 \quad) \quad y \quad M$$

[式中、Rは1～約6個の炭素原子を有する炭化水素基であり、Oは一般式

$$-R^1 \text{ Hz}$$

{式中、 R^1 は水素および基 Z に結合された二価の連結基であって、炭素原子および水素原子からなるかまたは炭素原子、水素原子および酸素原子からなるかまたは炭素原子、水素原子および窒素原子からなり、 Z は式

$$-N(CH_2)_z(CH_2)_{zz}NX_2$$

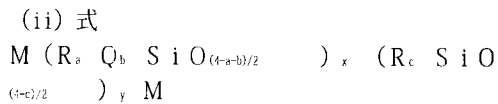
および

$$NX_2$$

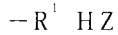
(式中、 X_2 の X は各々が独立して、水素および炭素原子1～12個のアルキル基より成る群の中から選択され、 z は1以上であり、 $z_1 z_2$ は0以上であるが、ただし $z_1 z_2$ が0のとき Z は式

$$-\text{NH}(\text{CH}_2)_z\text{NH}_2$$

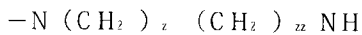
(ただし、式中 z は 1 以上である) を有する) を有する基より成る群の中から選択されるアミノ含有基である) を有する極性基であり、 a は約 0 から約 2 までの範囲であり、 b は約 1 から約 3 までの範囲であり、ただし $a + b$ は 3 以下であり、 c は約 1 から約 3 までの範囲の数であり、 x は 5 から約 2, 0 0 0 までの範囲の数であり、 y は約 2 0 から約 1 0, 0 0 0 までの範囲の数であり、 M はシリコンの末端停止基である] を有するシリコン、



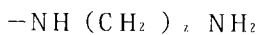
〔式中、Rは1～約6個の炭素原子を有する炭化水素基であり、Qは一般式



〔式中、R¹は水素および基Zに結合された二価の連結基であって、炭素原子および水素原子からなるかまたは炭素原子、水素原子および酸素原子からなるかまたは炭素原子、水素原子および窒素原子からなり、Zは式



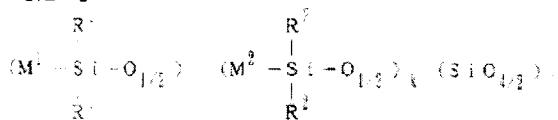
〔式中、zは1以上であり、z zは0以上であるが、ただしz zが0のときZは式



〔ただし、式中zは1以上である〕を有するアミノ含有基である〕を有する極性基であり、aは約0から約2までの範囲であり、bは約1から約3までの範囲であり、ただしa+bは3以下であり、cは約1から約3までの範囲の数であり、xは1から約20までの範囲の数であり、yは約20から約800までの範囲の数であり、Mはシリコンの末端停止基である〕を有するシリコン、

(iii) 式

〔化3〕



〔式中、R¹およびR²は両方とも独立して、1～12個の炭素原子を有するアルキル炭化水素基の群の中から選択され、M¹およびM²は両方とも独立して、フェニル、フェネチル、ポリエーテル、水素、および1～23個の炭素原子を有するアルキル炭化水素基の任意の組み合わせより成る群の中から選択され、ただし、添字j、kおよびlは次の関係

$$0.5 \leq (j+k)/l \leq 4.0$$

を満たし、また、当該MQ樹脂は25℃で50～5,000センチストークスの範囲の粘度を有する〕を有するシリコン、ならびに(iv)これらの混合物より成る群の中から微細乳化可能なシリコンを選択し、

(b) 約45℃から約95℃までの範囲の転相温度を有する界面活性剤を前記シリコンに添加し、

(c) 前記シリコンおよび前記界面活性剤を約45℃から約95℃までの範囲の温度に加熱し、

(d) 水Iを添加し、

(e) 酸を添加し、

(f) 水IIを添加することを含むマイクロエマルジョンの調製方法。

【請求項8】 工程(d)および(e)を実質的に同時に実施する、請求項7記載の方法。

【請求項9】 工程(e)の酸を工程(d)の水に溶解して酸溶液とし、この酸溶液を(a)と(b)の混合物に添加する、請求項7記載の方法。

【請求項10】 酢酸、塩酸、次亜リン酸、乳酸、プロピオン酸、グリコール酸、ギ酸および硝酸より成る群の中から酸を選択する、請求項7記載の方法。

【請求項11】 請求項1記載のマイクロエマルジョンを含むパーソナルケア製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はマイクロエマルジョンの調製法に係る。本発明の方法は、アミノシリコン流体-MQ樹脂混合物を転相温度の高い界面活性剤とブレンドし、この界面活性剤の転相温度にほぼ等しい温度でほぼ等量の水を加え、酸性化した後、急速に水を加えることからなっている。さらに本発明は、本発明の方法によって調製されたマイクロエマルジョンを含むパーソナルケア製品にも係る。

【0002】

【従来の技術】本発明は、平均粒度が約0.001～約0.05ミクロンを有し、アミノ含量の低いシリコンを少なくとも1種含み、樹脂またはMQ樹脂および転相温度の高い界面活性剤を含むマイクロエマルジョンブレンドの作成法に関する。さらに本発明はこのマイクロエマルジョンを含むパーソナルケア製品にも関する。

【0003】シリコン流体を含有するマイクロエマルジョンは各種パーソナルケア製品に有用であることが分かっている。本明細書で使用する「マイクロエマルジョン(微細乳化した液)」という用語は、平均粒径が通常直径で0.05ミクロン以下、好ましくは直径で0.040ミクロン以下、最も好ましくは直径で0.025ミクロン以下である小さい液滴を含む透明で機械的かつ熱的に安定な系を指しているものとする。液滴の大きさが小さいためエマルジョンは透明度が高い。

【0004】マイクロエマルジョンの使用は業界で公知である。たとえば、リン(Linn)らの米国特許第4,797,272号およびギー(Gee)の同第4,620,878号を参照されたい。リン(Linn)らの米国特許第4,797,272号には、平均の液滴サイズが約0.001～約0.200ミクロンの範囲である油中水型マイクロエマルジョン組成物が開示されている。ギー(Gee)の米国特許第4,620,878号には、Si-C結合またはSi-O-C結合によってシロキサンにケイ素に結合しているアミノ基またはアンモニウム基のような極性の基を少なくとも1個またはシラノール基を少なくとも1個含有するポリオルガノシロキサンと、このポリオルガノシロキサンに不溶な少なくとも1種の界面活性剤とを含有するポリオルガノシロキサンエマルジョンが開示されている。水を加えると半透明の濃縮油が生成する。次にこの半透明の濃縮油を水に急速に分散させるとかなり小

さな粒度を有するエマルションが生成する。ギー(Gee)の教示技術の欠点は、最終のエマルションが約5重量%より多くのシリコン固形分を含むことがほとんどないように濃縮油を非常に大量の水で希釈しなければならないということである。ギー(Gee)が調製したエマルションは通常平均粒度が0.14ミクロン未満である。

【0005】揮発性シリコンのマイクロエマルションが業界(たとえば米国特許第4,782,095号および同第4,801,447号)で教示されているが、これらのマイクロエマルションでは大量の界面活性剤が必要である。この従来技術で必要とされる大量の界面活性剤は多くの用途で有害である。クロバチェック(Chrobaczek)とチダ(Tschida)の米国特許第5,057,572号では、シリコン流体、ギー(Gee)とは対称的に水溶性の乳化剤、水および酸を合わせて50℃に加熱するというアミノアルキルで置換されたポリシロキサン調製の教示されている。プロセス工程の特別な順序、たとえば添加の順番などの必要性はクロバチェック(Chrobaczek)には教示されていない。クロバチェック(Chrobaczek)の教示によるとこの手順はアミノ含量が0.1meq(ミリ当量)/gのシリコン流体に適用できるとされているが、実際には約0.12~0.14meq/gの限界値以上のアミノ含量でのみマイクロエマルションが得られる。この限界値より低いとエマルションの粒度はそのエマルションが曇り、したがって本物のマイクロエマルションではなくなるような粒度となる。真のマイクロエマルションは約150未満のASTM曇り価によって表わされる光学的透明性を多少なりとももっている。

【0006】ブレンマン(Breneman)らの米国特許第5,234,495号では、オルガノ変性ポリシロキサン、たとえばアミノ官能性ポリシロキサン、オルガノ変性ポリシロキサン乳化剤、水およびアルカリ金属塩をブレンドする方法によってマイクロエマルションを調製することが教示されている。このようなブレンドを混合物の曇り点以上に加熱すると同時に混合物を高剪断混合すると、冷却したときにマイクロエマルションを形成することができる液相が生ずる。

【0007】アミノ官能性シリコン、特に高粘度アミノ官能性シリコン流体またはガムのマイクロエマルションをパーソナルケア製品配合に用いると有益な結果が得られる。さらに、MQ樹脂はパーソナルケア製品に望ましい特性を付与する。また、MQ樹脂をパーソナルケア製品に配合する方法およびMQ樹脂のマイクロエマルションを調製する方法が望まれている。小さい平均粒度のマイクロエマルションを調製するための代替法または改良法を提供することが相変わらず望まれている。

【0008】

【発明の概要】本発明のひとつの態様は、(a)微細乳化可能なアミノシリコン流体またはガム、(b)MQ(またはシロキシシリケート)樹脂またはその混合物、

(c)転相温度の高い界面活性剤、および(d)水を含む透明な水中油型マイクロエマルションである。

【0009】本発明の別の一面では、平均粒度が約0.001~約0.050ミクロン、好ましくは約0.010~約0.030ミクロン、最も好ましくは約0.010~約0.025ミクロンであり、微細乳化可能な高粘度アミノシリコン流体またはガムと転相温度の高い少なくとも1種の界面活性剤を含む透明なポリオルガノシロキサンマイクロエマルションの調製方法が提供される。

【0010】本発明の他の局面は、ポリジメチルシロキサン-MQ樹脂混合物のマイクロエマルションおよび本発明のマイクロエマルションを含むパーソナルケア製品である。

【0011】

【発明の詳細な記述】本発明の基礎となった発見は、官能化されたシリコン、たとえばアミノ官能性シリコン流体またはガムがマイクロエマルションを形成でき、転相温度の高い界面活性剤とブレンドすることができること、またこのブレンドは混合物がマイクロエマルションを形成するように処理できるということである。他の樹脂、特にMQ樹脂とブレンドするとアミノ官能性シリコン-MQ樹脂ブレンドは微細乳化させることができるということが発見された。このようなマイクロエマルションは通常透明または半透明である。本明細書で「透明」とは濁りまたは曇りがないことを意味しており、ここで曇りは、ASTM試験法、特に濁り懸濁標準を使用するASTM試験法D871によって定義されるものであり、本発明では曇りまたは濁りは約150を上限とする。曇り価が約50を越えると本発明のマイクロエマルションは透明から次第に半透明へと変化し始める。本発明のマイクロエマルションの曇り価は0から約150までの範囲であり、約0から約80までが好ましく、0から約50までが最も好ましい。このASTM試験法D871で使用する濁り懸濁標準は米国ニューヨーク州ガーデンシティー(Garden City)のヘリゲ社(Hellige Incorporated)から入手可能である。純粋な蒸留水は曇りスケールが0である。

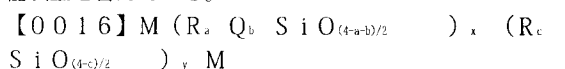
【0012】本発明の方法によって調製されるポリオルガノシロキサンマイクロエマルションの平均粒度は約0.005~約0.050ミクロンであり、約0.010~約0.030ミクロンが好ましく、約0.010~約0.025ミクロンが最も好ましい。一般に曇りと平均粒度とは互いに関連しているが、いずれもエマルションの主要な3つの成分、すなわちシリコン油またはその混合物、乳化剤および水の相対的な量によって影響を受ける。したがって、油と水の比が一定のとき曇りと平均粒度は関連しているであろうが、他の要件が特定されない限りマイクロエマルション中の平均粒度の指標として曇り自体が必要充分条件となることはない。

【0013】本明細書中で「微細乳化可能」という用語は、エマルションの平均粒度が0.0001～約0.050ミクロンの範囲であるようなマイクロエマルションを形成することができるということを意味している。「微細乳化可能なシリコーン」とは、前記定義のマイクロエマルションを形成することができるシリコーンまたはシリコーンの混合物を意味している。

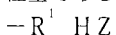
【0014】転相温度とは、所与の界面活性剤が、同時に存在する親油相と親水相とに等しく可溶である温度である。一般に考えられるかまたは使用する親水相は水である。転相温度においては界面活性剤、親水相および親油相が熱力学的に最低の自由エネルギー状態にある。この熱力学状態は、混合物を乳化したとき形成されるエマルションの粒度が最小であることが特徴である。すなわち、転相温度は所与の成分組成に対して特異的である傾向がある。転相温度は組成によって変化するが、2つの液相のうちのひとつ、たとえば水が一定に保たれている場合、所与の界面活性剤、水、およびこの水と不混和性の各種親油相を用いた一連の混合物の転相温度はずっと狭い温度範囲で変化する傾向がある。

【0015】本発明のひとつの態様において油・樹脂・界面活性剤混合物を調製するには以下のようにする。

(1) 最終マイクロエマルション組成物の100部に付き1～40部、好ましくは5～40部、最も好ましくは10～30部の量のポリオルガノシロキサンをブレンドする。このポリオルガノシロキサンA(1)は微細乳化可能であり、場合によってはアミノ含量が約0.10～約3.0ミリ当量/gであり、次式のシリコーン1種以上を含んでいる。



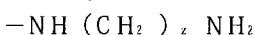
ここで式中、Rは1～約6個の炭素原子を有する炭化水素または炭化水素基であり、Qは次の一般式を有する極性基である。



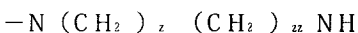
ただし、 R^1 は水素と基Zに結合された二価の連結基であって、炭素原子および水素原子からなるか、または炭素原子、水素原子および酸素原子からなるか、または炭素原子、水素原子および窒素原子からなり、Zは少なくとも1個のアミノ官能基を含有する有機アミノ官能性の基である。また、上記式中の「a」は約0から約2までの範囲であり、「b」は約1から約3までの範囲であり、ただし「a」+「b」は3以下であり、「c」は約1から約3までの範囲の数であり、xは1から約2.000まで、好ましくは約3から約50まで、最も好ましくは約3から約25までの範囲の数であり、yは約20から約10,000まで、好ましくは約125から約10,000まで、最も好ましくは約150から約1,000までの範囲の数であり、Mは業界で公知の任意適切なシリコーン末端停止基、好ましくはトリメチルシロキ

シである。Rによって表わされる基の非限定例としては、アルキル基(たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、ヘキシル、イソヘキシルなど)、アルケニル基(たとえばビニル、ハロビニル、アルキルビニル、アリル、ハロアリル、アルキルアリル)、シクロアルキル基(たとえばシクロブチル、シクロヘキシルなど)、フェニル基、ベンジル基、ハロ炭化水素基(たとえば3-クロロプロピル、4-ブロモブチル、3,3,3-トリフルオロプロピル、クロロシクロヘキシル、ブロモフェニル、クロロフェニルなど)、およびイオウ含有基(たとえばメルカプトエチル、メルカプトプロピル、メルカプトヘキシル、メルカプトフェニルなど)がある。好ましいRは1～約6個の炭素原子を含有するアルキル基であり、最も好ましいRはメチルである。 R^1 の例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ヘキサメチレン、デカメチレン、 $-CH_2 CH(CH_3) CH_2 -$ 、フェニレン、ナフチレン、 $-CH_2 CH_2 SCH_2 CH_2 -$ 、 $-CH_2 CH_2 OCH_2 -$ 、 $-OCH_2 CH_2 -$ 、 $-OCH_2 CH_2 CH_2 -$ 、 $-CH_2 CH(CH_3) C(O) OCH_2 -$ 、 $-(CH_2)_3 CC(O) OCH_2 CH_2 -$ 、 $-C_6H_4 C_6H_4 -$ 、 $-C_6H_4 CH_2 C_6H_4 -$ および $-(CH_2)_3 C(O) SCH_2 CH_2 -$ がある。

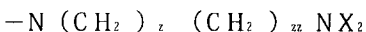
【0017】Zは少なくとも1つのアミノ官能基を含有する有機のアミノ官能性の基である。Zとして可能なひとつの式は



である。ただし、zは1以上である。Zとして可能なもうひとつの式は



である。ここでzとzzはいずれも独立して、1以上である。この構造はピペラジニルのようなジアミノ環構造を包含する。最も好ましいZは $-NHCH_2 CH_2 NH_2$ 基である。Zとして可能な別の式は



または

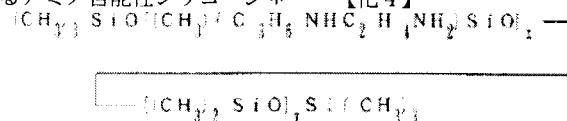


である。ここで式中の X_2 のXは各々が独立して、水素および炭素原子1～12個のアルキル基より成る群の中から選択され、zzは0である。

【0018】Qは式 $-CH_2 CH_2 CH_2 NHCH_2 CH_2 NH_2$ を有するアミノ官能性の極性基が最も好ましい。前記式で「a」は約0から約2までの範囲の値であり、「b」は約1から約3までの範囲の値であり、「a」+「b」は3以下であり、「c」は約1から約3までの範囲の数である。 $R_a Q_b \text{ SiO}_{(4-a-b)/2}$ 単位と $R_c \text{ SiO}_{(4-c)/2}$ 単位のモル比は約1:2から約1:65までの範囲であり、約1:5から約1:65までが好ましく、約1:15から約1:20までが最も好

ましい。上記式のシリコンを1種以上使用する場合、上記式中の各種置換基はシリコン混合物を含むさまざまなシリコン成分のうちで異なってもよい。

【0019】本発明で使用するアミノ官能性シリコン*



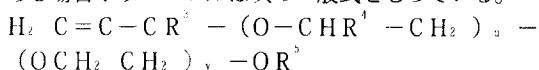
【0021】ここで、xは約1から約2,000まで、好ましくは約3から約50まで、最も好ましくは約3から約25までの範囲の数であり、yは約20から約10,000まで、好ましくは約125から約10,000まで、最も好ましくは約150から約1,000までの範囲の数である。このアミノ官能性シリコン流体またはガムの粘度は25℃で100から10,000,000センチストークスまでの範囲であり、200から20,000センチストークスまでの範囲の粘度が好ましく、500から5,000センチストークスまでの範囲の粘度が最も好ましい。

【0022】(2)さらに、最終のマイクロエマルジョン組成物の100部に付き10~30部の範囲の量のMQ樹脂A(2)をブレンドする。このMQ樹脂は次の一般※

$$0.5 \leq (j+k)/l \leq 4.0$$

このMQ樹脂はそれ自体、ある範囲の分子量を有する例示した化合物種が分布して構成されるポリマーである。MQ樹脂は特定の場合としてlの値を1に設定することで定義することができる。すなわち、l=1のとき、jは0~4の範囲であり、kは0~4の範囲である。化学量論的制限のためl=1のときj+k=4である。また、(j+k)/lの比が約2に等しいことも好ましい。式(2)の関係はさらに、j+kが少なくとも1でなければならないという制限を受ける。好ましい樹脂はR¹=CH₃のとき添字j、k、lの次の値、すなわちj=2、k=0、l=1によって満足される。

【0025】M₁および/またはM₂がポリエーテルである場合ポリエーテルは次の一般式をもっている。



ここで、R¹は-(CH₂)_n-(nは1から約20までの範囲)であり、R⁴は炭素1~20個のアルキル基であり、R²はH、-CH₃および-C(O)CH₃より成る群の中から選択され、uとvは0から20までの範囲の整数であり、ただしu+v≥1である。本発明のマイクロエマルジョン組成物、本発明のマイクロエマルジョンの製法および本発明のマイクロエマルジョンを利用する化粧品配合物に使用するMQ樹脂の粘度は25℃で50から5,000センチストークスまで、好ましくは50から3,000センチストークスまで、最も好ましくは100から2,000センチストークスまでの範囲であることに注意されたい。

*ガムまたは流体A(1)は次式を有するものが好ましい。

【0020】

【化4】

※式(1)をもっている。

【0023】

【化5】



【0024】ここで、R¹とR²はいずれも1~12個の炭素原子を有するアルキル基でよく、M¹とM²はいずれも独立して、フェニル、フェネチル、ポリエーテル、水素、または炭素原子1~23個のアルキルの任意の組み合わせでよく、ただし、添字j、k、lは次の関係を満たす。

(2)

【0026】(3)工程(1)と(2)で得られたシリコンブレンドに、最終マイクロエマルジョン組成物100部に付き約1~30部の界面活性剤A(4)を少なくとも1種加える。ここで、界面活性剤の少なくとも1種は転相温度が高く、その転相温度は一般に約45~約95℃の範囲である。

(4)シリコンと界面活性剤のブレンドを攪拌しながら約45~約95℃の範囲の温度に加熱する。この温度は界面活性剤の転相温度より低くする。

【0027】(5)水(水Iとする)をパートIで使用したシリコンの重量に等しい重量だけゆっくり加える。

(6)マイクロエマルジョンの最終pHを約4~7とする量の酸を加える。工程(5)と(6)は水と適切な酸を別々に添加するかまたは適切な酸の水溶液を添加することによって同時に実施するのが好ましい。好ましい酸は酢酸であるが、HCl、次亜リン酸、乳酸、プロピオン酸、グリコール酸、ギ酸および硝酸のような他の酸も使用できる。

【0028】(7)水(水IIとする)を40~約90部の範囲の量だけ加える。この水IIの温度は酸性化したエマルジョンの温度より0~約95℃低い範囲であり、この冷水の添加により前記マイクロエマルジョンの温度は急冷されることになる。さらに、水IIは最終エマルジョンの安定性を改良するためにポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルロースなどのような高分子量のポリマーを含んでいてもよい。

【0029】A(4)は少なくとも1種の界面活性剤を含んでいる。この界面活性剤の少なくとも1種は転相温度が50～約95℃の範囲であり、この界面活性剤を以後一次界面活性剤という。他の任意の界面活性剤は二次界面活性剤という。界面活性剤または界面活性剤のブレンドは親水性-親油性バランス値が約1.0～約1.6であり、約1.1～約1.6が好ましく、約1.2～約1.3が最も好ましい。好ましい親水性-親油性バランス値は微細乳化可能なシリコン中の揮発性シリコンの濃度を増大させると変わり得る。

【0030】一次界面活性剤はカチオン性、アニオン性、ノニオン性、または両性でよい。そのような界面活性剤の例はギー(Gee)の米国特許第4,620,878号(引用により本明細書に含まれているものとする)に開示されている。一般に本発明で使用するにはノニオン性の界面活性剤が好ましい。本発明で一次界面活性剤として有用な界面活性剤としては、95%までのエチレンオキシドを有するC₁₀～C₂₂脂肪酸のポリオキシエチレンソルビタンエステル、C₁₀～C₂₂脂肪酸のポリオキシエチレンソルビトールエステル、6～20個の炭素原子と95%までのエチレンオキシドを有する脂肪フェノールのポリオキシエチレン誘導体、10～22個の炭素原子を有する脂肪アミノおよびアミドベタイン、ならびに95%までのエチレンオキシドを有するC₁₀～C₂₂脂肪酸または脂肪アルコールのポリエチレン縮合物がある。

【0031】本発明の実施に好ましい一次界面活性剤としては、アルキルフェノキシポリエトキシエタノール[これはいろいろな量のエチレンオキシド単位を有するノニオン性界面活性剤であり、ユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)からトリトン(TRITON)という登録商標で入手可能]、トリメチルノニルポリエチレングリコールエーテルおよび線状でも分枝でもよいが好ましくは分枝であり11～15個の炭素原子を含有するアルコールのポリエチレングリコールエーテル[ユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)からタージトール(TERGITOL)という登録商標で入手可能]、ノニオン性のエトキシ化トリデシルエーテル[エメリー・インダストリーズ(Emery Industries)からトライコール(TRYCOL)という登録商標で入手可能]があるがこれらに限定されることはない。

【0032】本発明の一次界面活性剤として使用するのに好ましい界面活性剤は、トリメチルノニルポリエチレングリコールエーテルおよび線状でも分枝でもよいが好ましくは分枝であり11～15個の炭素原子を含有するアルコールのポリエチレングリコールエーテルであり、ユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)からタージトール(TERGITOL)という登録商標で入手可能である。本発明の一次界面活性剤として好ましい界面活性剤はトリメチルノニルポリエチレングリコールエーテ

ルである。最も好ましい一次界面活性剤は2,6,8-トリメチル-4-ノニルオキシポリエチレンオキシド[タージトール(TERGITOL)(登録商標)TMN-6]である。

【0033】任意の二次界面活性剤はアニオン性、カチオン性、ノニオン性または両性でよく、A(1)の好ましいアミノ官能性シリコンに可溶性でも不溶性でもよい。ノニオン性の界面活性剤が好ましい。アミノ官能性シリコンに可溶性な界面活性剤の非限定例としてはアルキルフェノールエトキシレートがある。特に好ましい任意の二次界面活性剤はトリトン(TRITON)X-405(登録商標)である。

【0034】また、本発明で任意に使用する二次界面活性剤はA(1)のシリコンに不溶であるのも好ましい。本発明で二次界面活性剤として使用するのに好ましい界面活性剤はアルキルフェノキシポリエトキシエタノールである。A(4)の量は最終のマイクロエマルジョン組成物の100重量部当たり約1～約30重量部、好ましくは約1～約20重量部、最も好ましくは約5～約15重量部の範囲である。

【0035】シリコン、界面活性剤および水のブレンドをホモジナイザーその他の適切な混合装置で均質化する。この工程で均質な混合物またはエマルジョンを形成するのに必要な時間は混合装置パラメーターに依存し、過度の実験をすることなく当業者が決定することができる。本発明のマイクロエマルジョンを形成するためには通常、常圧または反応媒質が加圧される条件下での高剪断混合は必要ではない。ブレンドは転相温度の高い界面活性剤を含有しているので、マイクロエマルジョンが形成される温度は注意深く調節しなければならない。したがって、水Iを添加する工程は45～95℃の温度範囲、好ましくは55～90℃の温度範囲、最も好ましくは65～85℃の温度範囲で実施する。

【0036】工程(6)ではマイクロエマルジョンを酸性化してエマルジョンのpHを4～7、好ましくは5～6.5、最も好ましくは5.5～6.5の範囲内にする。この工程は工程(5)と組み合わせると特に有効である。反応媒質のpHを変えるには、反応媒質中に存在するアミノ官能性シリコンまたはシリコンの量を考慮する必要がある。そのようなpH値を得るのに必要とされる酸の量は、アミノ官能性シリコンまたはシリコン流体A(1)の量およびアミノ官能性シリコン流体のアミノ含量に依存する。たとえば、アミノ官能性シリコン流体のアミノ含量が0.6ミリ当量/gであるとき、pHを所望の範囲内にするのに十分な酸の量はアミノ官能性シリコン流体の100重量部に付き約2.5重量部である。アミノ官能性シリコン流体が3.0ミリ当量/gのアミノ含量をもっている場合、酸の重量は流体100重量部に付き約1.25重量部である。所与のpHを達成するのに必要な酸の重量はpHを制御す

るのに選択した酸の分子量または当量に依存して変化し得るが、pHを所望の値に調節することが酸添加の主たる目的である。さらに、酸の添加は水Ⅰの添加と同時になければならないことが判明している。

【0037】本発明のアミノ官能性シリコーンマイクロエマルションは、ヘアコンディショナー、いわゆるツーインワン(2-in-1)シャンプー、およびスタイリングゲルムスなどのような髪固定用配合物のような各種パーソナルケア製品用途で有用である。パーソナルケア用途の目的のコンディショナー配合物は通常、約1〜約20重量%、好ましくは約5〜約10重量%、最も好ましくは約6〜約7重量%の範囲のアミノ官能性シリコーンマイクロエマルション含量を有する。パーソナルケア用途の目的のツーインワンシャンプー配合物は通常、アミノ官能性シリコーンマイクロエマルション含量が約0.5〜約10重量%、好ましくは約1〜約5重量%、最も好ましくは約3〜約4重量%の範囲である。パーソナルケア用途の目的の固定用配合物は通常、アミノ官能性シリコーンマイクロエマルション含量が約0.5〜約10重量%、好ましくは約2〜約6重量%、最も好ましくは約3〜約5重量%の範囲である。本発明の方法によって調製されるマイクロエマルションを利用するパーソナルケア製品は通常曇り価が約100より低い。以上本明細書で使用した重量%の範囲はパーソナルケア製品の成分としての最終マイクロエマルションに対する重量%範囲である。すなわち、本発明の方法によって調製されるマイクロエマルションのシリコーン含量は約0.5〜約25重量%で変化し、これはこのマイクロエマルションをパーソナルケア製品中に配合したときパーソナルケア製品の最終組成の%として約0.1〜約7重量%で変化する。さらに、本発明のマイクロエマルションは織物処理製品またはスキンケア配合物、たとえば着色化粧品に配合できる。

【0038】ここで引用した米国特許はすべて引用したことにより本明細書に含まれているものとする。

【0039】

【実施例の記載】

実 験

発明の詳細な説明の欄に概略を記載した手順を利用して以下の非限定実施例、すなわち本発明のマイクロエマルションを例示する実施例1〜24の組成物を調製した。これらのマイクロエマルションをパーソナルケア製品に使用*

*する例も示す。実施例39〜43はパーソナルケア配合物の例示である。

【0040】実施例1

70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度150〜400センチストークス、アミン含量0.12meq/g〕16部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6(8部)と混合した。次に水Ⅰ(16部)を70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を1部加えた。混合物は増粘し半透明になった。次に水Ⅱ(58部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。冷却したところ、ASTM曇り価が約40のマイクロエマルションが得られた。

【0041】比較例1

本例の組成物は米国特許第5,057,572号の実施例6と同様にして調製した。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度150〜400センチストークス、アミン含量0.12meq/g〕16部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6(8部)および水(74部)と混合して均一な混合物を形成した。次に70℃で乳酸(1部)を加えた。冷却後ミルク状のエマルションが得られた。この調製物の曇り価は200より大きかった。

【0042】実施例2

本実施例は水Ⅱをゆっくり加えたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度150〜400センチストークス、アミン含量0.12meq/g〕20部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6(12.5部)と混合した。次に水Ⅰを70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を0.5部加えた。混合物は増粘し半透明になった。次に水Ⅱ(53部)をよく掻き混ぜながら滴下して加えた。混合物はゆっくり増粘し、その後水の添加終了近くなって薄くなった。冷却したところ、曇り価が約200のマイクロエマルションが得られた。

【0043】実施例3〜7

本実施例では、水Ⅰの量の違いによる効果を示す(表示した量はグラム)。

実施例No	3	4	5	6	7
成分					
アミノ流体A1	6.5	6.5	6.5	6.5	6.5
ターゲットールTMN-6	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
水Ⅰ	4.0	6.5	9.0	12.0	22.0
酢酸	1	1	1	1	1
水Ⅱ	18.0	15.5	11.3	10.0	0
曇り	15.0	3.0	9.0	20.0+	20.0+
pH	5.5	5.5	5.5	5.5	nm

実施例 8～12

* (表示した量はグラム)。

本実施例では、界面活性剤の量の違いによる効果を示す*

【0044】

実施例 No	8	9	10	11	12
成分					
アミノ流体 A 1	65	65	65	65	65
ターゲットール TMN-6	65	40	20	45	27.5
水 I	65	65	65	65	65
酢酸	1	1	1	1	1
水 II	130	155	175	150	167.5
曇り	100	40	200	80	100
pH	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

実施例 13～17

※ 体の違いによる効果を示す (表示した量はグラム)。

本実施例では、水 II の温度の違いによる効果とアミノ流※

【0045】

実施例 No	13	14	15	16	17
成分					
アミノ流体 A 1	65	65	65	0	0
アミノ流体 A 2	0	0	0	65	65
ターゲットール TMN-6	40	40	40	40	40
水 I	65	65	65	65	65
酢酸	1	1	1	1	1
水 II	155	155	115	155	0
水 II 温度℃	25	0	75	25	25
曇り	40	50	50	15	30
pH	5.5	5.5	5.5	5.5	nm

実施例 18～24

★△)。

本実施例では、低いアミノ含量で異なるアミン濃度を有

【0046】

する流体を用いたときの効果を示す (表示した量はグラ★

実施例 No	18	19	20	21	22	23	24
成分							
アミノ流体 A 1	0	50	0	0	0	0	0
アミノ流体 A 3	65	15	25	15	0	0	0
アミノ流体 A 4	0	0	40	50	65	40	65
アミノ流体 A 5	0	0	0	0	0	25	0
ターゲットール TMN-6	40	40	40	40	40	40	40
水 I	65	65	65	65	65	65	220
酢酸	1	1	1	1	1	1	1
水 II	155	155	155	155	155	155	0
曇り	200+	100	80	50	40	60	60
pH	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5

A 3＝線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度＝400 センチストークス、アミン含量 0.07 meq/g。
 A 4＝線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度＝4500～5000 センチストークス、アミン含量 0.12 meq/g。
 A 5＝線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度＝4500～5000 センチストークス、アミン含量 0.07 meq/g。

【0047】 実施例 25

70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン [線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ペンダント、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g] 20 部をターゲットール (TERGITOL) TMN-6 (12.5 部) と混合した。次に水 I (20 部) を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (47 部) をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が約 40 のマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週

間加熱エージングしたところ曇り価は 50 に増大した。

【0048】実施例 26

本実施例は、エマルジョン配合物に緩衝液を加えたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ペンダント、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (12.5 部)と混合した。次に水 I (20 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後水 2 部、酢酸 0.5 部および酢酸ナトリウム 0.25 部の溶液を加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (44.75 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が約 10 のマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週間加熱エージングしたところ曇り価は 40 に増大した。

【0049】実施例 27

本実施例は水 I の量を変えたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (12.5 部)と混合した。次に水 I (24 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。この混合物は実施例 1 で得られた混合物より粘稠でなく、ずっと作業しやすかった。次に水 II (47 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が 10 より小さいマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週間加熱エージングしたところ曇り価は 40 に増大した。

【0050】実施例 28

本実施例は水 I の量を変えたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ペンダント、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (12.5 部)と混合した。次に水 I (10 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。このエマルジョンは粘稠過ぎてオーバーヘッドスターラーで容易には掻き混ぜられなかった。次に水 II (57 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が約 20 のマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週間加熱エージングしたところエマルジョンは二層に分かれた。

【0051】実施例 29

本実施例は界面活性剤のブレンドを用いたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-$

$-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ペンダント、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (9 部)およびトリトン(TRITON)X-405 (3 部)と混合した。次に水 I (24 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (43.5 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が約 50 のマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週間加熱エージングしたところ曇り価は 100 に増大した。

【0052】実施例 30

本実施例は界面活性剤のブレンドを用いたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ペンダント、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (11 部)およびトリトン(TRITON)X-405 (2.5 部)と混合した。次に水 I (24 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (43.5 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が 10 より小さいマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週間加熱エージングしたところ曇り価が目立って増大することはなかった。

【0053】実施例 31

本実施例は界面活性剤のブレンドを用いたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度 270, 000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (8.5 部)およびトリトン(TRITON)X-405 (1.5 部)と混合した。次に水 I (24 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (43.5 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が 100 より大きいエマルジョンが得られた。このエマルジョンは 50℃で加熱エージングすると分離した。

【0054】実施例 32

本実施例はアミノ官能性シリコーンを変えたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度 140, 000 センチストークス、アミン含量 0.3 meq/g〕20 部をターゲットール(TERGITOL)TMN-6 (12.5 部)と混合した。次に水 I (20 部)を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (47 部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り価が約 1

0 のマイクロエマルジョンが得られた。このエマルジョンを 50℃で 2 週間加熱エージングしたところ二層に分離した。

【0055】実施例 3.3

本実施例は異なる流体を用いたときの効果を示す。70℃に温めながら、アミノ官能性シリコーン [線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ ペンダント、粘度 140,000 センチストークス、アミン含量 0.3 meq/g] 20 部をターゲットール (TERGITOL) TMN-6 (11 部) および トリトン (TRITON) X-405 (2.5 部) と混合した。*

実施例 No.	3.4	3.5	3.6	3.7	3.8
流体 A	20	20	0	0	0
流体 B	0	0	20	20	0
流体 C	0	0	0	0	20
一次界面活性剤 ^a	12.5	8.5	12.5	8.5	12.5
二次界面活性剤 ^b	0	2.5	0	2.5	0
水 I	25	25	25	25	25
緩衝液	3.7	3.7	3.0	3.0	2.5
水 II	38.8	40.3	39.5	41	40
初期曇り	20	20	30	30	40
エージング後曇り	40	20	50	40	>100

流体 A = 線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度 2,000,000 センチストークス、アミン含量 0.6 meq/g。

流体 B = 線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度 1,500,000 csk、アミン含量 0.3 meq/g。

流体 C = 線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ 、粘度 800,000 csk、アミン含量 0.15 meq/g。一次界面活性剤 = ターゲットール (TERGITOL) TMN-6、ユニオン・カーバイド (Union Carbide) 製。

二次界面活性剤 = トリトン (TRITON) X-405、ユニオン・カーバイド (Union Carbide) 製。

緩衝溶液は水 3 部、酢酸 0.5 部、酢酸ナトリウム 0.2 部。エージングは窒素下密閉容器中 50℃のオープン※

材 料

脱イオン水	88.55
ヒドロキシエチルセルロース	1.0
塩化セトリモニウム	3.5
シリコーンマイクロエマルジョン	6.0
グライダント・プラス (Glydant Plus) (登録商標)	0.2
香料	0.75

使用した調製手順は次の通り。

【0059】ヒドロキシエチルセルロースをよく掻き混ぜながら脱イオン水に加えた。完全に分散したらグライダント・プラス (Glydant Plus) (登録商標) を加え、混合物が再び透明になるまで掻き混ぜた。この水性混合物

* 次に水 I (24 部) を 70℃で滴下して加えた。水の添加完了後酢酸を 0.5 部加えた。混合物は急速に増粘し半透明になった。次に水 II (43.5 部) をよく掻き混ぜながら素早く加えた。ASTM 曇り値が 10 より小さいマイクロエマルジョンが得られた。50℃で 2 週間加熱エージングしたところ曇り値が目立って増大することはない。

【0056】実施例 3.4~3.8

実施例 3.4~3.8 は実施例 2.5 に記載の技術によって調製した。実施例 3.4~3.8 で例示した調製物について得られた結果をまとめて次の表に示す。

※で 3 週間行なった。

【0057】実施例 3.9~4.3: パーソナルケア製品配合

実施例 3.9~4.3 で例示するパーソナルケア製品は、トリメチルシリルで末端が停止した線状のアミノ官能性シリコーンを使用して本発明の方法によって調製したマイクロエマルジョン (シリコーン含量 20 重量%) を利用して調製した。実施例 3.9 と 4.0 では、25℃の粘度が 150 センチストークスでアミン含量が 0.55 meq/g のシリコーン流体を含むマイクロエマルジョンを利用した。実施例 4.1~4.3 では、25℃の粘度が 189,000 センチストークスでアミン含量が 0.30 meq/g の高粘度アミノシリコーン流体を含むマイクロエマルジョンを利用した。

【0058】実施例 3.9

次の成分から透明なコンディショナーを調製した。

量 (重量%)

を 60℃に加熱した。混合物が透明なとき、塩化セトリモニウムと本発明の方法によって調製したシリコーンマイクロエマルジョンを別々に加えた。混合物を掻き混ぜながら放冷した。温度が 40℃以下になったとき香料を加えた。攪拌は香料の添加後約 20 分間続けた。

【0060】一般に、任意成分は業界の教示に従って変更、置換または省略できる。たとえば、細菌の増殖を抑制するために保存剤を添加できる。さらに香料、pH調節剤、帯電防止剤または軟化剤、カチオン性ポリマー、増粘剤、ノニオン性ポリマー、たとえばアクリル酸ポリマー、中和剤、たとえばトリエタノールアミン、日焼け*

材 料	量 (重量%)
脱イオン水	33.89
ヒドロキシエチルセルロース	2.0
ラウリル硫酸アンモニウム (26%溶液として)	15.38
ラウレス (Laureth) 硫酸アンモニウム (28%溶液として)	21.43
コカミドプロピルベタイン (35%溶液として)	11.43
ダウシル (Dowicil) 200 (登録商標)	0.2
シリコーンマイクロエマルジョン	5.0
クエン酸	所望のpHに調節 するのに充分な量
ラウリンアミド DEA	3.5
塩化セトリモニウム (Cetrimonium Chloride)	6.67
香料	0.5

使用した調製手順は次の通り。

【0062】ヒドロキシエチルセルロースを水に加え、ヒドロキシエチルセルロースが十分に溶媒和するまで掻き混ぜた。ダウシル (Dowicil) 200 (登録商標) を加え、水性混合物を掻き混ぜ、60℃に加熱した。界面活性剤を上にした順にそれぞれ加えた後、混合物が均一な外観を呈するようになるまで掻き混ぜた。ラウリンアミド DEA を融解させ、混合物に加えた。次に混合 ※

材 料	重量%
脱イオン水	31.32
ラウリル硫酸アンモニウム (26%溶液として)	24.00
ラウレス (Laureth) 硫酸アンモニウム (28%溶液として)	14.30
コカミドプロピルベタイン (35%溶液として)	11.43
アミノシリコーンガムマイクロエマルジョン	7.0
コカミド (Cocamide) MEA	2.5
ポリソルベート (Polysorbate) 80	2.5
ラウリンアミド DEA	2.0
グリセリン	2.0
ジメチコンコポリオール (Dimethicone Copolyol)	1.0
グアーヒドロキシプロピルトリモニウム塩化物	0.75
香料	0.75
FD & C イエロー #5 (1.0%溶液)	0.25
メチルパラベン (Methyl Paraben)	0.15
プロピルパラベン	0.05

メチルパラベンとプロピルパラベンを水に溶かした。この水溶液にグアーヒドロキシプロピルトリモニウム塩化物 (guar hydroxypropyltrimonium chloride) をよく掻き混ぜながらゆっくり加えた。このグアー化合物が十分に

* 止め、酸化防止剤、タンパク質、ビタミン、植物エキスを添加できる。

【0061】実施例 40

次の成分からコンディショニングまたはツーンワンシャンプーを調製した。

※物を掻き混ぜながら冷却し、冷却の間攪拌を続けた。温度が40℃より低くなったところでシリコーンマイクロエマルジョンと香料を別々に加えた後掻き混ぜた。最後の成分を加えた後約20分間混合を続けた。

【0063】実施例 41

次の成分から透明なコンディショニングシャンプー配合物を調製した。

溶媒和したところでラウリル硫酸アンモニウム、ラウレス硫酸アンモニウムおよびコカミドプロピルベタイン (cocamidopropyl betaine) をこの順にそれぞれ加えた。溶液を65℃に加熱した。ラウリンアミド DEA とコカミ

ドMEAと一緒に融解させ、熱い溶液によく掻き混ぜながら加えた。加熱を中止した。ポリソルベート80、グリセリン、シリコーン流体および着色剤ならびに所望の香料と一緒に混合し、温度が45℃以下に冷却した後に溶液に加えた。攪拌をさらに10～15分間続けた後シ*

材 料

材 料	重量%
脱イオン水	73.40
シリコーンガムマイクロエマルジョン	10.00
シクロメチコーン(Cyclomethicone)	5.00
ベヘントリモニウムメトサルフェートおよび	2.75
セテアリルアルコール	
グリセリン	2.50
ジメチコーンコポリオール	1.75

(Dimethicone Copolyol)

ステアロアミドプロピルジメチルアミン	1.50
セチルアルコール	1.50
ペンタエリトリールテトラステアレート	1.30
メチルパラベン(Methyl Paraben)	0.20
プロピルパラベン	0.10

香料

所望量

メチルパラベンとプロピルパラベンを水に溶かした。溶液を65℃に加熱した。ベヘントリモニウムメトサルフェート(behentrimonium methosulfate) (および) セテアリルアルコール(cetearyl alcohol)、ステアロアミドプロピルジメチルアミン、およびペンタエリトリールテトラステアレートを一緒に融解させ、よく掻き混ぜながら溶液に加えた。溶液を放冷した。グリセリンとジメチコーンコポリオールを任意の香料と共に一緒に混合 ※

材 料

材 料	重量%
脱イオン水	79.45
ポリクォータニウム(Polyquaternium) 11	5.80
オレス(Oleth) - 20	0.75
シリコーンガムマイクロエマルジョン	1.50
ジメチコーンコポリオール	0.50

(Dimethicone Copolyol)

炭化水素系噴射剤

12.00

水を45℃に加熱し、ポリクォータニウム11を加え、完全に溶けるまで溶液を掻き混ぜた。次にオレス-20を加え、完全に溶解するまで掻き混ぜ続けた。その後溶液を45℃以下に冷却し、シリコーンガムマイクロエマルジョンとジメチコーンコポリオールを加えた。溶液が冷えるまで攪拌を続けた。この液体ムース配合物はその後加圧容器に充填し、軽質炭化水素混合物で加圧した。

【0066】以上の実施例では、単一のアミノシリコーン流体から調製されたマイクロエマルジョンの調製と用途について一般的に説明した。アミノシリコーン流体の粘度は広範囲に変化させることができる。以下の実施例では、アミノ官能性シリコーン流体とMQ樹脂の配合、その結果得られるMQ樹脂とアミノ官能性シリコーンとの混合物のマイクロエマルジョン、およびそのパーソナルケ

* リコーンガムマイクロエマルジョンを添加した。シリコーンガムマイクロエマルジョンの添加後さらに15分間攪拌を続けた。

【0064】実施例4.2

次の成分からヘアコンディショナー配合物を調製した。

※し、温度が45℃以下に落ちた後に溶液に加えた。15～20分間攪拌を続けた。シリコーンガムマイクロエマルジョンを加え、さらに10～15分間掻き混ぜた。シクロメチコーンを加え、さらに10分間掻き混ぜた。

【0065】実施例4.3

次の成分からヘアコンディショニングスタイリングムースを調製した。

ア組成物への使用について説明する。

【0067】実施例4.4：MQアミノ官能性シリコーン樹脂ブレンドの乳化、一般手順

- 1) アミノ官能性シリコーンA (1) とMQ樹脂A (2) をブレンドする。
- 2) 界面活性剤A (3)、好ましくは分枝した第二級アルコールエトキシレートを、好ましくは1.0:0.625 (油/樹脂混合物：界面活性剤、重量比) の比で加える。
- 【0068】3) 70～75℃でブレンドする。
- 4) 70℃の温度を保ったまま、油の量に等しい量の水Iを掻き混ぜながらゆっくり加える。
- 5) 酸、好ましくは酢酸を加えてpHを調節する。
- 6) 水IIを素早く加える。この水は殺生物剤その他の添

加剤のような追加の可溶性成分を含んでもよい。

【0069】実施例45：微細乳化したMQアミノ官能性シリコーンブレンドを利用したパーソナルケア製品
シクロメチコーン(cyclomethicone)中50重量%のメチルMQ樹脂の溶液を、アミノ含量が0.8meq/gのアミノシリコーン流体、トリメチルシリルアミノジメチ*

材 料

	重量%
脱イオン水	89.99
ポリクォータニウム(Polyquaternium)11	0.67
アミノメチルプロパノール	0.03
ポリソルベート(Polysorbate) - 80	0.60
ジメチコーンコポリオール (Dimethicone Copolyol)	0.50
マイクロエマルジョン混合物	5.00
グリセリン	2.50
クエン酸	0.01
メチルパラベン(Methyl Paraben)	0.15
プロピルパラベン(Propyl Paraben)	0.05
香料	0.50

実施例46：微細乳化したMQアミノ官能性シリコーンブレンドを利用したパーソナルケア製品
シクロメチコーン(cyclomethicone)中50重量%のメチルMQの溶液を、アミノ含量が0.8meq/gのアミノシリコーン流体、トリメチルシリルアミノジメチコー※

材 料

	重量%
脱イオン水	79.90
セチルアルコール	2.00
グリセリルステアレートおよび PEG-100ステアレート	2.50
アセチル化ラノリンアルコール	2.00
ジメチコーン	3.00
マイクロエマルジョン混合物	8.00
ケイ酸アルミニウムマグネシウム	1.50
香料	0.50
プロピルパラベン(Propyl Paraben)	0.10
ブチルパラベン(Butyl Paraben)	0.15
メチルパラベン(Methyl Paraben)	0.15
フェノキシエタノール	0.20

一般に、パーソナルケア製品中の任意成分は業界の教示に従って変更、置換または省略することができる。たとえば、細菌の増殖を抑制するために保存剤を添加できる。さらに香料、pH調節剤、帯電防止剤または軟化剤、カチオン性ポリマー、増粘剤、ノニオン性ポリマー、たとえばアクリル酸ポリマー、中和剤、たとえばトリエタノールアミン、日焼け止め、酸化防止剤、タンパク質、ビタミン、植物エキスなどを添加できる。

【0072】実施例47：MQマイクロエマルジョンの調製

アミノ官能性シリコーン〔線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-CH_2-NH_2$ ペンダ

*コーンと共に微細乳化した。シリコーンの混合物の重量比はアミノシリコーン流体が50%、シクロメチコーン中MQ溶液が50%であった。このマイクロエマルジョンを用いて以下の組成を有するコンディショニングカールリフレッシャーを調製した。

【0070】

重量%

20※ンと共に微細乳化した。シリコーンの混合物の重量比はアミノシリコーン流体が50%、シクロメチコーン中MQ溶液が50%であった。このマイクロエマルジョンを用いて以下の組成を有するスキンケア製品を調製した。

【0071】

重量%

ント、粘度1,500~2,500cSk、アミン含量0.8meq/g]15重量部に、MQ樹脂/揮発性シリコーン(D₅)ブレンドの1:1重量比の混合物5重量部およびタージートル(TERGITOL)TMN-6(登録商標)12重量部を混合した。混合物を65℃に加熱した。次に水20重量部を70℃に加熱しながらよく掻き混ぜつつゆっくり加えた。水の添加完了後酢酸を0.5重量部加えた。混合物は増粘し実質的に透明になった。70℃で2~5分間掻き混ぜた後水II(47.5重量部)をよく掻き混ぜながら素早く加えた。冷却したところ、ASTM曇り価が20のマイクロエマルジョンが得られた。

【0073】本実施例では、マイクロエマルジョンを形成* *する流体と樹脂のタイプを説明する。

実験番号	48	49	50	51	52	53	54	55	56
成分(100重量部当たりの重量部)									
流体A1	15	15	15	10	10	0	0	0	0
流体A2	0	0	0	0	0	15	15	12.5	10
樹脂R1	5	0	0	10	0	5	0	0	10
樹脂R2	0	5	0	0	10	0	5	7.5	0
樹脂R3	0	0	5	0	0	0	0	0	0
TMN-6	12	12	12	12	12	12	12	12	12
水I	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酢酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水II	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
ASTM曇り	10	10	10	20	20	10	20	20	200+
実験番号	57	58	59	60	61	62	63	64	65
成分(100重量部当たりの重量部)									
流体A2	0	0	0	0	0	0	15	15	15
流体A3	15	15	0	0	0	0	0	0	0
流体A4	0	0	17.5	17.5	0	0	0	0	0
流体A5	0	0	0	0	15	17.5	0	0	0
樹脂R1	5	0	2.5	5	0	2.5	0	0	0
樹脂R2	0	5	0	0	5	0	5	5	0
樹脂R3	0	0	0	0	0	0	0	0	5
TMN-6	12	12	12	12	12	12	0	0	12
15-S-9	0	0	0	0	0	0	12	0	0
(登録商標)									
ミンフォーム	0	0	0	0	0	0	0	12	0
(Minfoam)-1X									
(登録商標)									
水I	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酢酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水II	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
ASTM曇り	20	20	60	100+	200+	200+	20	200+	20
実験番号	66	67	68	69	70	71	72	73	74
成分(100重量部当たりの重量部)									
流体A1	17.5	0	15	15	17.5	17.5	0	0	17.5
流体A2	0	17.5	0	0	0	0	17.5	17.5	0
樹脂R4	2.5	2.5	0	0	2.5	0	0	0	0
樹脂R5	0	0	5	0	0	0	0	0	0
樹脂R6	0	0	0	5	0	0	0	0	0
樹脂R7	0	0	0	0	0	2.5	2.5	0	0
樹脂R8	0	0	0	0	0	0	0	2.5	2.5
TMN-6	12	12	12	12	12	12	12	12	12
水I	20	20	20	20	20	20	20	20	20
酢酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
水II	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5	47.5
ASTM曇り	200+	200+	200+	200+	200+	200+	200+	200+	200+

流体A1は線状、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ペンダント、粘度1,500~2,500c s k、アミン含量0.8meq/gのシリコーンである。

【0074】流体A2は分枝、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ペンダント、粘度150~300c s k、アミン含量0.53meq/gのシリコーンである。流体A3は線状、

トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_3-NH_2$ ペンダント、粘度60,000 c s k、アミン含量0.3 me q/gのシリコンである。

【0075】流体A4は分枝、トリメチルシリルで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ペンダント、粘度150~300 c s k、アミン含量0.15 me q/gのシリコンである。流体A5は分枝、トリメトキシで末端停止、 $-(CH_2)_3-NH-(CH_2)_2-NH_2$ ペンダント、粘度10~40 c s k、アミン含量0.45 me q/gのシリコンである。

【0076】樹脂R1は揮発性シリコン(D₃)とMQメチル樹脂の1:1(重量)混合物であり、M/Q比=0.76である。樹脂R2はポリジメチルシロキサンとMQメチル樹脂の1:1(重量)混合物であり、M/Q比=0.76である。樹脂R3は樹脂R1の乾燥品であり、シリコン固形分が100%である。

【0077】樹脂R4はフェニル対メチルの比が約1:1のTD樹脂であり、ナフタレン中約85%固形分である。樹脂R5はフェニル対メチルの比が約1:1のTD樹脂であり、トルエン中約50%固形分である。樹脂R6はフェニル対メチルの比が2:3のTD樹脂であり、トルエンとイソプロピルアルコールの溶媒混合物中約80%固形分である。

【0078】樹脂R7はTDメチル樹脂であり、シリコン固形分が100%で、粘度が200~700 c s k *

*である。樹脂R8はTDメチル樹脂であり、シリコン固形分が100%で、T/D比=約49:1である。15-S-9(登録商標)はユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)から市販されているエトキシ化第二級アルコール系界面活性剤である。

【0079】ミンフォーム-1X(登録商標)はユニオン・カーバイド社(Union Carbide Corporation)から市販されているエトキシ化第二級アルコールを含む界面活性剤のブレンドである。本発明の方法で調製されるミクロエマルションを用いることの利点のひとつはASTM曇り価が約100~150の透明なパーソナルケア製品が調製できることであるが、実施例42に示してあるように本発明のパーソナルケア製品配合物中には所望により不透明剤または真珠箔顔料を配合してもよい。本発明の方法によって調製されるミクロエマルションを用いると、毛染め用組成物、リンス、中和用ローション、クリーム、ゲル、ムース、エアゾールおよびポンプスプレーを始めとする(しかしこれらに限られることはない)各種パーソナルケア製品に有益なコンディショニング効果が付与される。

【0080】以上のことから明らかなように、以上説明した本発明の組成物と方法では本発明の方法と組成物から実質的に逸脱することなく他の多くの変形や修正を行なうことができる。したがって、前記した本発明の実施態様は単なる例示であり、いかなる意味でも特許請求の範囲を制限するつもりはない。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
C08K 5/00

識別記号 庁内整理番号
L R T

F I

技術表示箇所

(72)発明者 ジェームズ・ヘイル・メリイフィールド
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ボール
ストン・スパ、シンブルベリー・ロード、
213番

(72)発明者 ドンナ・アン・リッチオ
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ウォー
ターブリット、ヘイスウエル・ロード、
138番